

## Verfahren zur Abtrennung eines Homogenkatalysators

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auftrennung einer Mischung, enthaltend
- 10 a) eine monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die erhältlich ist durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionellen Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltene gesättigte Verbindung,
- 15 b) eine Verbindung, die erhältlich ist durch Addition von mehr als zwei der in a) genannten terminalen Olefinen oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltene Verbindung, und
- 20 c) eine bezüglich der Mischung homogene, als Katalysator zur Herstellung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionellen Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, geeignete, ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung
- 25 mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retenats derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b) zur Komponente c) in der der semipermeablen Membran zugeführten Mischung kleiner ist als im Retentat.
- 30 Zahlreiche Verbindungen, die zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, haben eine große technische Bedeutung.
- 35 So stellen beispielsweise Adipinsäure oder deren Derivate wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Polyamid 6 oder Polyamid 66, dar.
- 40 Solche Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionellen Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

So kann Hexendisäurediester durch Addition von Acrylsäureester in Gegenwart entsprechender Katalysatorsysteme, insbesondere homogener, Rhodium enthaltender Katalysatorsysteme, hergestellt werden, wie dies beispielsweise in J. Organomet.

- 5 Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben ist.

- 10 Bei einer solchen Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, werden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen erhalten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe tragen. Durch Hydrierung können aus solchen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen die entsprechenden gesättigten Verbindungen erhalten werden.
- 15

- Für ein technisch durchführbares und wirtschaftliches Verfahren ist es wünschenswert, aus dem Produktstrom den Katalysator zurückzugewinnen zu können, bevorzugt in einer Weise, die die Rückführung in die Additionsreaktion ermöglicht. Aus dem zurück zurückgewonnen Katalysator kann man gegebenenfalls, beispielsweise im Falle der bevorzugten Edelmetall-haltigen Katalysatoren, auch das Edelmetall zurückgewinnen.
- 20

- 25 Verfahren zu einer solchen Abtrennung des Katalysators aus dem genannten Produktstrom sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Abtrennung einer Verbindung ermöglicht, die erhältlich ist durch Addition von mehr als zwei zweier terminalen Olefinen, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen und gleichzeitig eine geringe Abreicherung einer bezüglich der Mischung homogenen, als Katalysator zur Herstellung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, geeigneten, ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung aus im Produktstrom einer solchen Additionsreaktion aufweist. Diese Trennaufgabe sollte auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise gelöst werden.
- 30
- 35
- 40

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Katalysator bezeichneten Strukturen beziehen sich auf die Verbindungen, die als Katalysator eingesetzt werden; die Strukturen der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiven Spezies können sich hiervon unterscheiden, werden aber von dem genannten Begriff „Katalysator“ mit umfasst.

Der der semipermeablen Membran zur Trennung zugeführte Produktstrom enthält

10

a) eine durch einfache Addition der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, oder durch Hydrerung einer solchen Verbindung erhaltene gesättigte Verbindung

15

b) eine durch Addition von mehr als zwei, vorzugsweise mehr als drei der genannten zwei terminalen Olefine erhaltene Verbindung, oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltene Verbindung und

20

c) eine als Katalysator für diese Addition geeignete, bezüglich der Reaktionsmischung homogene Verbindung.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung a) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung b) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung c) eine einzige solche Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

30

Vorteilhaft kann man als terminale Olefine zwei gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, Olefine einsetzen, die unabhängig voneinander die Formel  $H_2C=CHR^1$  aufweisen, in der  $R^1$  für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureamidgruppe, vorzugsweise Carbonsäureestergruppe oder Nitrilgruppe, steht.

35

Im Falle der Carbonsäureestergruppe kommen vorteilhaft Ester von aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alko-

40

len in Betracht. Als aliphatische Alkohole können vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanole, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol eingesetzt werden.

- 5 Die Carbonsäureamidgruppen können N- oder N,N-substituiert sein, wobei die N,N-Substitution gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein kann. Als Substituenten kommen vorzugsweise aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Substituenten in Betracht, insbesondere aliphatische Substituenten, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl eingesetzt werden.
- 10

- In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als terminales Olefin mit funktioneller Gruppe Acrylsäure oder deren Ester einsetzen. Die Herstellung von Acrylsäure, beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren, und die Herstellung von Acrylsäureestern, beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, sind an sich bekannt.
- 15

- Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder der Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder die Zersetzung der Acrylsäure vermeiden oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-tetramethyl-piperidin-N-oxid („4-Hydroxy-TEMPO“).
- 20

- Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure oder deren Ester in dem Additionsschritt teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung des Stabilisators kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.
- 25

- Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure oder deren Ester in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.
- 30

Solche Stabilisatoren können der Acrylsäure oder deren Ester vor der Additionsreaktion zugesetzt werden.

- 35 Setzt man unterschiedliche Olefine ein, so werden bei der Addition üblicherweise Mischungen der verschiedenen möglichen Additionsprodukte erhalten.

- Setzt man ein Olefin ein, so wird bei der Addition, die in diesem Fall üblicherweise als Dimerisierung bezeichnet wird, ein Additionsprodukt erhalten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist diese Alternative meist bevorzugt.
- 40

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Hexendisäurediester, insbesondere Hexendisäuredimethylester, in Betracht unter Erhalt von Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester, durch Hydrierung.

Aus Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester kann Adipinsäure durch Spaltung der Estergruppe erhalten werden. Hierzu kommen an sich bekannte Verfahren zur Spaltung von Estern in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Butendinitril in Betracht unter Erhalt von Adipodinitril durch Hydrierung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, 5-Cyanopentensäureester, insbesondere 5-Cyanopentensäuremethylester, in Betracht unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester, insbesondere 5-Cyanovaleriansäuremethylester, durch Hydrierung.

Die genannte Addition zweier terminaler Olefine unter Erhalt der Mischung gemäß Schritt a) kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Additionsreaktion kann teilweise oder vollständig erfolgen. Demgemäß kann bei teilweisem Umsatz die Reaktionsmischung nicht umgesetztes Olefin enthalten.

Die Additionsreaktion kann vorteilhaft in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Dabei hat sich ein Wasserstoffdruck im Bereich von 0,1 bis 1 MPa als vorteilhaft erwiesen.

## 6

Die Addition kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die bei dieser Additionsreaktion erhaltene Mischung hydriert werden unter Erhalt einer gesättigten Verbindung.

Die Hydrierung kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung heterogenen Substanz als Katalysator durchgeführt werden.

10

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

15

Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

20

Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

25

Die Hydrierung kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Addition in Gegenwart der gleichen, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchgeführt werden wie die genannte Hydrierung.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man diese Hydrierung durchführen ohne eine Abtrennung oder Abreicherung in der Addition eingesetzten homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung.

40

Diese Verfahrensweise stellt gegenüber dem Stand der Technik einen großen Vorteil dar, da eine Aufarbeitung des bei der genannten Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags entfällt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann die in der Addition erhaltene Mischung ohne Aufarbeitungsschritt in diese Hydrierung überführt werden.

Dies kann beispielsweise durch Überführung der in der Addition erhaltenen Mischung aus der Reaktionsapparatur in eine weitere, für die Hydrierung vorgesehene Apparatur erfolgen, also durch eine räumliche Trennung von Addition und Hydrierung. So kann beispielsweise die Addition in einem Reaktor, wie einem Rührkessel, einer Rührkesselkaskade, oder einem Strömungsrohr oder in einer Kombination einer dieser Reaktorarten mit einem weiteren für die Hydrierung geeigneten Reaktor durchgeführt werden.

Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man Addition und Hydrierung nacheinander in dem gleichen Apparat durchführt, also durch eine zeitliche Trennung von Addition und Hydrierung.

Vorzugsweise kann man die Addition oder die Hydrierung oder beides in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel  $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$  als Katalysator durchführen, worin

- $L^1$  ein anionischer Pentahapto-Ligand, vorzugsweise Pentamethylcyclopentadienyl, ist;
- $L^2$  für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
- $L^3$  für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
- R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl- und  $C_7$ - $C_{10}$ -Aralkyl-Liganden
- $X^-$  für ein nichtkoordinierendes Anion steht vorzugsweise für eine solches aus der Gruppe bestehend aus  $BF_4^-$ , B(perfluorphenyl) $_4^-$ , B(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl) $_4^-$ , Al(OR<sup>F</sup>) $_4^-$  wobei R<sup>F</sup> für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-isopropyl oder Perfluor-tert.-butyl, steht;

und worin zwei oder drei von  $L^2$ ,  $L^3$  und R gegebenenfalls verbunden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform können  $L^2$  und  $L^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus  $C_2H_4$ ,  $CH_2=CHCO_2Me$ , P(OMe) $_3$  und  $MeO_2C-(C_4H_6)-CO_2Me$ .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können  $L^2$  und  $L^3$  miteinander verbunden sein. In diesem Fall können  $L^2$  und  $L^3$  zusammen insbesondere Acrylnitril oder 5-Cyanopentensäureester darstellen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können  $L^2$  und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können  $L^2$  und R zusammen insbesondere  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$  darstellen.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können  $L^2$ ,  $L^3$  und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können  $L^2$ ,  $L^3$  und R zusammen insbesondere  $\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me}$  darstellen.

- 10 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man die Addition oder die Hydrierung oder beides durchführen in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{BF}_4^-$ ,  
 15 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{BF}_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{BF}_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{BF}_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$ ,  
 20 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$  und  
 25 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$   
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$ ,  
 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$  und  
 30 [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$ .

wobei  $\text{R}^F$  für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.

- 35 Solche Katalysatoren und ihre Herstellung kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

- 40 Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander aus-



gewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Erhalt der genannten funktionellen Gruppen umgesetzt wird. Diese Hydrierung kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,01 bis 20 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C in Betracht.

Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Hydrierung mindestens einer, vorzugsweise aller der genannten funktionellen Gruppen, besonders bevorzugt einer oder mehrerer Gruppen, ausgewählt aus Carbonsäuregruppe und Carbonsäureestergruppe, insbesondere Carbonsäureestergruppe, umgesetzt wird, insbesondere unter Umwandlung der genannten Gruppe oder Gruppen in eine oder mehrere Gruppen der Struktur  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Diese Hydrierung kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 10 bis 30 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 350°C in Betracht.

Die Vorteile der Hydrierung kommen besonders zum Tragen, wenn man mindestens 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1 %, insbesondere mindestens 5 % der eingesetzten monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, hydriert.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der bei der Addition oder der bei der Hydrierung erhaltenen Mischung Komponente a) abreichern.

Dies kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Membranverfahren, vorzugsweise durch Destillation, erfolgen.

5 Die Destillation kann man vorteilhaft bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 160°C, insbesondere 70 bis 150°C durchführen.

Hierbei kommen Drücke, gemessen im Sumpf der Destillationsvorrichtung, im Bereich von 0,05 kPa bis 50 kPa, vorzugsweise 0,1 bis 10 kPa, insbesondere 0,2 bis 6 kPa in Betracht.

10

Dabei haben sich durchschnittliche mittlere Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 45 Minuten, vorzugsweise 5 bis 35 Minuten, insbesondere 10 bis 25 Minuten als vorteilhaft erwiesen.

15

Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Dualflowbodenkolonnen, Ventilbodenkolonnen oder einstufige Verdampfer, wie Fallfilmverdampfer,

20

Dünnschichtverdampfer oder Flashverdampfer.

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorteilhaft einer einzigen Apparatur durchführen.

25

Die als Kopfprodukt bei einer solchen Destillation erhaltene Komponente kann, wenn gewünscht, nach an sich bekannten Verfahren aufgearbeitet oder weiterverarbeitet werden.

30

Wurde als Kopfprodukt eine ungesättigte Verbindung erhalten, so kann diese nach an sich bekannten Verfahren zu einer gesättigten Verbindung hydriert werden. So kann beispielsweise eine ungesättigte Dicarbonsäure oder deren Ester, wie Diester, beispielsweise Butendicarbonsäure oder deren Mono- oder Diester, zu der entsprechenden gesättigten Dicarbonsäure oder deren Ester, wie Diester, beispielsweise Adipinsäure oder deren Mono- oder Diester, oder zu dem entsprechenden, insbesondere

35

gesättigten Alkohol, beispielsweise Hexan-1,6-diol, umgesetzt werden.

40

Wurde als Kopfprodukt bei der Destillation ein Diester, wie Adipinsäurediester oder Butendicarbonsäurediester, erhalten, so kann dieser beispielsweise vorteilhaft mit einer terminal ungesättigten Carbonsäure, wie Acrylsäure, umgesetzt werden unter Erhalt einer Dicarbonsäure, wie Butendicarbonsäure oder Adipinsäure, und dem entspre-

chenden Ester der terminal ungesättigten Carbonsäure. Solche Verfahren sind beispielsweise in der deutschen Anmeldung 10240781.9 beschrieben.

- Erfindungsgemäß erfolgt die Auftrennung einer Mischung, enthaltend die Komponenten a), b) und c) mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats, derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b) zur Komponente c) in der der semipermeablen Membran zugeführten Mischung kleiner ist als im Retentat.
- Als semipermeable Membranen kommen vorzugsweise solche in Betracht, die für Komponente c) eine höhere Durchlässigkeit aufweisen als für Komponente b).
- Weiterhin kommen als semipermeable Membranen vorzugsweise solche in Betracht, die für Komponente a) eine höhere Durchlässigkeit aufweisen als für Komponente b).
- Eine Trennschicht der semipermeablen Membranen kann eines oder mehrere Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organisches Polymer, keramische Materialien, Metalle und Kohlenstoff oder deren Kombinationen enthalten. Sie sollten bei der Filtrationstemperatur im Feedmedium stabil sein.
- Als Keramik kommen vorzugsweise alpha-Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titandioxid, Siliziumcarbid oder gemischte keramische Werkstoffe in Betracht.
- Als organisches Polymer kann man vorteilhaft Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidendifluorid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherketon, Polyamid, Polyimid, Polyacrylnitril, Regeneratcellulose oder Silikon einsetzen.
- Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einer ein- oder mehrschichtigen porösen Unterstruktur aus dem gleichen oder einem anderen Material wie die Trennschicht aufgebracht. Die Unterschicht ist im allgemeinen grobporiger als die Trennschicht. Beispiele für vorteilhafte Materialkombinationen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Trennschicht	Unterschicht
Metall	Metall
Keramik	Metall, Keramik oder Kohlenstoff
Polymer	Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf Metall
Kohlenstoff	Kohlenstoff, Metall oder Keramik

## 12

Die mittlere durchschnittliche Porengröße der Membran sollte vorteilhaft im Bereich von 0,9 bis 50 nm, insbesondere 3 bis 20 nm im Falle von anorganischen Membranen betragen. Die Trenngrenzen sollten bevorzugt im Bereich von 500 bis 100000 Dalton, insbesondere im Bereich von 2000 bis 40000 Dalton im Falle von organischen Membranen liegen.

Die Membranen können in verschiedenen Geometrien, wie Flach-, Rohr-, Multikanalelement-, Kapillar- oder Wickelgeometrie, eingesetzt werden, für die entsprechende Druckgehäuse, die eine Trennung zwischen Retentat und Permeat erlauben, verfügbar sind.

Die optimalen transmembranen Drücke sind im wesentlichen abhängig vom Durchmesser der Membranporen, den hydrodynamischen Bedingungen, die den Deckschichtaufbau beeinflussen, und der mechanischen Stabilität der Membran bei der Filtrationstemperatur.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann der transmembrane Druck im Bereich von 0,02 bis 10 MPa, insbesondere 0,1 bis 6 MPa betragen.

Das Verhältnis des Drucks auf der Retentatseite zu dem Druck auf der Permeatseite der Membran kann vorzugsweise im Bereich von 2 bis 100 liegen.

Auf der Retentatseite kann man vorteilhaft einen Druck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa anwenden.

Auf der Permeatseite kann man vorteilhaft einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 kPa anwenden.

Die Membrantrennung kann insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchgeführt werden.

Um einen nennenswerten Aufbau aus einer Deckschicht aus Komponente b) zu vermeiden, der zu einer deutlichen Abnahme des Permeatflusses führt, haben sich Umpumpen, mechanische Bewegung der Membran oder Rühraggregate zwischen den Membranen als nützlich erwiesen, insbesondere zur Erzeugung einer Relativgeschwindigkeit zwischen Membran und Suspension im Bereich von 0,1 bis 10 m/s.

Die Permeatflüsse sollten vorteilhaft im Bereich von 1 bis 50 kg/m<sup>2</sup>/h liegen.

Die Membrantrennung kann kontinuierlich erfolgen, beispielsweise durch einmaligen Durchgang durch eine oder mehrere nacheinandergeschaltete Membran-Trennstufen.

5 Die Membrantrennung kann diskontinuierlich erfolgen, beispielsweise durch mehrmaligen Durchgang durch die Membranmodule.

Bei der Membrantrennung können Hilfsstoffe eingesetzt werden. Hierbei hat sich bevorzugt der Einsatz von Komponente a), wie sie beispielsweise zuvor aus dem Produktstrom abgetrennt worden ist, als vorteilhaft erwiesen, insbesondere in dem Umfang, in dem Komponente a) als Permeat abgezogen wird.

10

Aus dem Retentat kann dann Komponente a) durch an sich bekannte Verfahren, beispielsweise durch Destillation, Extraktion, Membrantrennung, vorzugsweise durch Destillation, abgetrennt werden.

15

Hierzu kommen die bereits für die destillative Abtrennung von Komponente a) aus dem Produktstrom der Addition oder der Hydrierung beschriebenen Parameter und Apparaturen in Betracht.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform kann das in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Permeat teilweise oder vollständig in die genannte Addition oder die genannte Hydrierung, vorzugsweise die Addition, als bezüglich der Reaktionsmischung homogene, als Katalysator geeignete Verbindung zurückgeführt werden.

25 Beispiele

#### Definitionen

Transmembrandruck:

30 
$$TMP = ((P_{\text{Moduleingang}} + P_{\text{Modulaustrag}})/2) - P_{\text{Permeat}}$$

Losungsmittelaustauschkoeffizient bei der Diafiltration:  
$$MA = \text{Diafiltriermittelzugabe (kg)} / \text{Anlageninhalt (kg)}$$

35 Beispiel 1

Dimerisierung eines funktionalisierten Olefins, die destillative Abtrennung des homogenen Katalysators und die Abtrennung von Hochsiedern durch Membrantrennung

Ein gerührter Glasautoklav mit einem Innenvolumen von 750 mL und ein gerührter  
40 Glasautoklav mit einem Innenvolumen von 400 mL sind als Reaktoren R1 bzw. R2 in

Reihe geschaltet. Mit Hilfe einer Pumpe P1 wird dem ersten Autoklaven MA als Edukt zugeführt. Die Zuführung erfolgt über ein Tauchrohr in den Flüssigkeitsraum des R1. Ebenfalls über diese Leitung wird Wasserstoff gasförmig über einen Massendurchflussregler F1 eingeleitet. Der Stand des R1 wird über ein zweites Tauchrohr eingestellt,  
5 das als Überlauf zu R2 dient. In die Überlaufleitung zum R2 wird ebenfalls gasförmiger Wasserstoff über einen Massendurchflussregler F2 dosiert. Der Zulauf zu R2 wird ebenfalls über ein Tauchrohr in R2 eingetragen und über ein weiteres Tauchrohr der Austrag aus R2 über ein Druckreguliertventil der Fa. Reco in einen Dünnschichtverdampfer mit einer Verdampferfläche von 0,046 m<sup>2</sup> geführt. Der Verdampfer wird über  
10 eine Vakuumstation auf einen vorgegebenen Druck eingestellt. Der Verdampfer wird mit einem Ölbad W1 beheizt. Über die Temperatur in W1 wird der Stand im Ablaufgefäß des Dünnschichtverdampfers geregelt. Aus diesem Gefäß fördert eine Pumpe P2 einen Kreislaufstrom über den Verdampfer und eine weitere Pumpe P3 aus diesem Kreislauf einen Rückführungsstrom in den Reaktor R1, der ebenfalls über das Tauchrohr  
15 eingeleitet wird, über das auch der MA-Zulauf dosiert wird. Die Pumpen P1 und P3 fördern jeweils die gleichen Volumina pro Zeit. Der Brüdenstrom des Verdampfers wird über einen Intensivkühler geführt und dort kondensiert. Das Kondensat wird anschließend gesammelt (Austrag). Die unter diesen Bedingungen nicht kondensierten Bestandteile werden einer Kondensation bei Normaldruck unterworfen und in einer Kühlfalle gesammelt.  
20

#### Betrieb der kontinuierlichen Dimerisierung und Katalysatorabtrennung:

Zu Versuchsbeginn werden die Reaktoren mit einer Lösung gefüllt, die  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  und eine stöchiometrische Menge  $\text{HBAr}^{\text{F}}_4$  sowie 250 ppm PTZ in HDME enthält. Zur  
25 Erreichung einer gleichmäßigen Durchmischung wird der Reaktionsansatz zunächst bei Raumtemperatur für ca. 20 h im Kreis gefahren. Danach wird der Dünnschichtverdampfer auf eine Starttemperatur von 100°C vorgeheizt. Dann werden der Wasserstoffstrom und der MA-Zulauf (120 ml/h, enthält 100 Gew.-ppm PTZ) gestartet, die Reaktoren auf 70°C geheizt und der Verdampfer wird im Vakuum betrieben.

30 Im stabilen Zustand wird für den R1 eine Rhodium-Konzentration von 190 ppm bestimmt. In einem repräsentativen Bilanzzeitraum von 18 h werden folgende Ergebnisse erhalten:

35 Feed: 2264 g  
Kühlfalle: 222 g (81 % MA)  
Austrag: 2036 g (95 % ungesättigte lineare Diester, 4 % MA, ca. 0.5 % DMA)

40 Nach einer Reihe von Bilanzen steigt der Anteil von Hochsiedern im Katalysatorkreislauf. Daher wird ein Teil des Rückführstromes ausgeschleust und mit MA auf ein Ge-

## 15

samtgewicht von 3002,6 g verdünnt. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist wie folgt gekennzeichnet:

- Rh: 16 ppm  
5 Hochsieder: 65 g/kg (Rückstandsbestimmung: Verdampfung im Vak. bei 250°C)

Die Lösung wird einer kontinuierlichen Membranfiltration unterworfen, die in Beispiel 4 näher beschrieben wird.

- 10 Das MA und Rhodium-Katalysator enthaltende Permeat aus Beispiel 4 konnte direkt als Feed in der kontinuierlichen Anlage zur Dimerisierung eingesetzt werden und somit eine Rückführung des Katalysators bei gleichzeitiger Abtrennung des Polymers erreicht werden.

- 15 Beispiel 2  
Dimerisierung eines funktionalisierten Olefins mit der Hydrierung der C-C-Doppelbindung des Produktes mit einem Rhodium-haltigen Katalysator sowie destillative Abtrennung des homogenen Katalysators und die Abtrennung von Hochsiedern durch Membrantrennung

- 20 Es wird eine Laborapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet. Lediglich wird der Feed nicht in R1 dosiert, sondern in R2.

- 25 Zu Versuchsbeginn werden die Reaktoren mit einer Lösung gefüllt, die  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  und eine stöchiometrische Menge  $\text{HBAr}^{\text{F}}_4$  sowie 250 ppm PTZ in HDME enthält. Zur Erreichung einer gleichmäßigen Durchmischung wird der Reaktionsansatz zunächst bei Raumtemperatur für ca. 20 h im Kreis gefahren. Danach wird der Dünnschichtverdampfer auf eine Starttemperatur von 100°C vorgeheizt. Dann werden der Wasserstoffstrom und der MA-Zulauf (120 ml/h, enthält 100 Gew.-ppm PTZ) gestartet, die Reaktoren auf 70°C geheizt und der Verdampfer wird im Vakuum betrieben. Der Wasserstoff in diesem Beispiel enthält 50 ppm  $\text{O}_2$ .

- 30 Nach mehreren Tagen ist ein stabiler Zustand erreicht. In einem repräsentativen Bilanzzeitraum von 18 h werden folgende Ergebnisse erhalten.

- 35 Rh-Konz. R1: 175 ppm  
Rh-Konz. R2: 110 ppm  
Feed: 725 g  
Kühlfalle: 383 g (99 % MA)  
40 Austrag: 284 g (63 % ungesättigte lineare Diester, 20 % DMA, 17 % MA)

Das gebildete Polymer kann wie in den Beispielen 3-5 beschrieben abgetrennt werden.

#### Beispiele 3-5 (Membranfiltration)

- 5    Abtrennung des homogen gelösten Rhodium-Katalysators von hochsiedenden Verbindungen

Für die Versuche wurde eine thermostatisierbare Kreislaufapparatur mit einem minimalen hold up von 3 l eingesetzt.

10

In dem Kreislauf waren ein Vorratsbehälter, eine Pumpe zur Druckerzeugung und Überströmung der Membran, ein Wärmetauscher zur Haltung der Temperatur, ein Membranmodul mit eingebauter keramischer Rohrmembran und ein Druckhalteventil integriert. Der Permeatablauf war drucklos. Über eine Standhaltung konnte der Hold up  
15    der Anlage konstantgehalten werden (Diafiltrationsmodus). Alle Vorlagen der Apparatur wurde mit Stickstoff inertisiert. Die eingesetzte keramische Rohrmembran (Hersteller: Inocermic GmbH) hatte einen Außendurchmesser von 10 mm, einen Innendurchmesser von 7 mm und eine Länge von 1000 mm. Der Stützkörper bestand aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die innen aufgetragene Trennschicht enthielt 5 nm Poren aus  $\text{TiO}_2$ . Die Membran wurde  
20    von innen angeströmt und das Permeat auf der Außenseite abgeführt.

#### Allgemeine Versuchsdurchführung

- 25    3 kg Destillationssumpf wurden in den Kreislaufbehälter eingetragen, dann bei geschlossenem Permeatabgang die Pumpe gestartet und der Druck vor der Membran, die Überströmung sowie die Temperatur auf Sollwert gebracht. Die Temperatur betrug  $40^\circ\text{C}$  und die Überströmung 4 m/s im Membranrohr. Dann wurde der Permeatabgang geöffnet und die Nachführung des Diafiltriermediums aktiviert. Nach einer gewissen Permeatabnahme und der gleich großen Zufuhr von Diafiltriermedium wurde der Versuch  
30    abgebrochen. Dann wurden der Retentateinsatz, Retentataustrag und das Mischpermeat in Bezug auf den Hochsieder (Polymer) und Katalysator analysiert.

- Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse von kontinuierlich betriebenen Membranfiltrationen deren Parameter zuvor beschrieben wurden. Das Beispiel 4 beschreibt  
35    die Membranfiltration eines Teilstromes aus Beispiel 1.



Tabelle 1  
Ergebnisse der Membranfiltrationen

Beispiel Nr.	TMP (bar)	Permeatfluss (kg/m <sup>2</sup> /h)	Retentateinsatz				Retentataustrag				Dialfrier- medium	MA	Permeataustrag		
			m (kg) (kg)	Polymer (%)	Rh (ppm)	Rh/Polymer (ppm/%)	m (kg) (kg)	Polymer (%)	Rh (ppm)	Rh/Polymer (ppm/%)			m (kg) (kg)	Polymer (%)	Rh (ppm)
3	5	13	3,2	1,0	360	360	3,2	1	55	55	HDME	3,4	10,8	n.n	92
4	5	15	3,6	6,5	16,0	2,46	3,6	6,5	3,5	0,54	Methylacrylat	2,5	9,1	n.n	5,0
5	1	18	3,0	4,8	100	20,8	3,0	4,8	85	17,7	Aceton	2,7	8,3	n.n	5,5

n.n. = nicht nachweisbar

## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Auftrennung einer Mischung, enthaltend

- 5 a) eine monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die erhältlich ist durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltene gesättigte Verbindung,
- 10 b) eine Verbindung, die erhältlich ist durch Addition von mehr als zwei der in a) genannten terminalen Olefinen oder eine durch Hydrierung einer solchen Verbindung erhaltene Verbindung,
- 15 und
- c) eine bezüglich der Mischung homogene, als Katalysator zur Herstellung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, geeignete, ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung
- 20

25 mittels einer semipermeablen Membran unter Erhalt eines Permeats und eines Retentats derart, daß das Gewichts-Verhältnis der Komponente b) zur Komponente c) in der der semipermeablen Membran zugeführten Mischung kleiner ist als im Retentat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Komponente c) eine Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthaltende Verbindung einsetzt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Komponente c) eine Rhodium enthaltende Verbindung einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Komponente c) eine
- 35 bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung der Formel  $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$  einsetzt, worin

- $L^1$  ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;
- $L^2$  für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
- 40  $L^3$  für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl- und C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl-Liganden  
 X<sup>-</sup> für ein nichtkoordinierendes Anion steht;

- 5 und worin zwei oder drei von L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und R gegebenenfalls verbunden sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, worin L<sup>1</sup> Pentamethylcyclopentadienyl ist.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, worin X<sup>-</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup> wobei R<sup>F</sup> für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, wobei L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me, P(OMe)<sub>3</sub> und MeO<sub>2</sub>C-(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)-CO<sub>2</sub>Me.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, wobei L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril und 5-Cyanopentensäureester.
- 20 9. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, wobei L<sup>2</sup> und R zusammen -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me darstellen.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7 oder 9, wobei L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> und R zusammen MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me darstellen.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man als Komponente c) eine Verbindung einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 30 [Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,
- 35 [Cp\*Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH)-(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me)]<sup>+</sup> B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
 [Cp\*Rh(P(OMe)<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me)(Me)]<sup>+</sup> B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup>,
- 40 [Cp\*Rh(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> B(perfluorphenyl)<sub>4</sub><sup>-</sup> [Cp\*Rh(MeO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

- $(\text{CH}-)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$   
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$ ,  
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$ ,  
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$  und  
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}-)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}))]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$ .

wobei  $\text{R}^F$  für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

- 10 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei man als Verbindung a) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäurediester, Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureester, 1,4-Butendinitril, 5-Cyanopentensäureester, Hexendisäurediester einsetzt.
- 15 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei man eine Membran enthaltend im wesentlichen eines oder mehrere organische oder anorganische Materialien.
- 20 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei die mittlere durchschnittliche Porengröße der Membran im Bereich von 0,9 bis 50 nm im Falle von anorganischen Membranen beträgt.
- 25 15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei die mittlere durchschnittliche Trenngrenze der Membran im Bereich von 500 bis 100000 Dalton im Falle von organischen Membranen beträgt.
- 30 16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, wobei das Verhältnis des Drucks auf der Retentatseite der Membran zu dem Druck auf der Permeatseite der Membran im Bereich von 2 bis 100 liegt.
- 35 17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, wobei man auf der Retentatseite der Membran einen Druck im Bereich von 0,1 bis 10 MPa anwendet.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, wobei man auf der Permeatseite der Membran einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 kPa anwendet.
19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, wobei man die Membrantrennung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchführt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006301

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/40 C07F15/00 C07F17/02 C08F4/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07F C08F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 645 891 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 29 February 1972 (1972-02-29) column 2, line 5 - line 72; claims 1-15	1-4
X	GB 1 260 733 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 19 January 1972 (1972-01-19) page 2, line 95 - line 115; claims 1-23	1-4
X	GB 1 266 180 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 8 March 1972 (1972-03-08) page 1, line 76 - line 82 page 2, line 4 - line 50; claims 1-11	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2004

Date of mailing of the international search report

19/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006301

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3645891	A	29-02-1972	BE 740956 A DE 1953641 A1 FR 2021810 A5 GB 1243508 A NL 6916273 A	29-04-1970 21-01-1971 24-07-1970 18-08-1971 04-05-1970
GB 1260733	A	19-01-1972	BE 752124 A1 DE 2029625 A1 FR 2052596 A5 JP 49024882 B NL 7008849 A	17-12-1970 01-04-1971 09-04-1971 26-06-1974 21-12-1970
GB 1266180	A	08-03-1972	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006301

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J31/40 C07F15/00 C07F17/02 C08F4/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07F C08F B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 645 891 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 29. Februar 1972 (1972-02-29) Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 72; Ansprüche 1-15	1-4
X	GB 1 260 733 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 19. Januar 1972 (1972-01-19) Seite 2, Zeile 95 - Zeile 115; Ansprüche 1-23	1-4
X	GB 1 266 180 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 8. März 1972 (1972-03-08) Seite 1, Zeile 76 - Zeile 82 Seite 2, Zeile 4 - Zeile 50; Ansprüche 1-11	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethé, H

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3645891	A	29-02-1972	BE	740956 A	29-04-1970
			DE	1953641 A1	21-01-1971
			FR	2021810 A5	24-07-1970
			GB	1243508 A	18-08-1971
			NL	6916273 A	04-05-1970
GB 1260733	A	19-01-1972	BE	752124 A1	17-12-1970
			DE	2029625 A1	01-04-1971
			FR	2052596 A5	09-04-1971
			JP	49024882 B	26-06-1974
			NL	7008849 A	21-12-1970
GB 1266180	A	08-03-1972	KEINE		